

可溶性金属塩による m-キシレンの液相酸素酸化反応

久保田 利秋・高 井 洋 子

The reaction of the liquid phase oxidation of m-xylene with oxygen by soluble metal salt.

TOSHIAKI KUBOTA and YŌKO TAKAI

I 結 論

前報¹⁾において我々は混合キシレンの酸化反応速度について研究した。p-キシレンについての酸化反応速度の報告²⁾はある様であるが、これに引続いて m-キシレンの酸化反応速度を酸素の流速、触媒の濃度、m-キシレンの濃度を变化して調べたのでその結果を報告する。

II 実 験 方 法

試料とした m-キシレンは東京化成の製品を使用した。装置、操作及び分析法等はすべて前報と同様なので省略する。

III 実 験 結 果

1. 酸素の流速の影響

m-キシレン 2 cc にステアリン酸 Cr 4.6 mg を溶かしたクロルベンゼン 3 cc を加えた溶液中に 120°C において酸素の流速を 11.9~32.5 cc/min. に变化して実験した。Fig. 1 に示す如く酸素の吸収量及び結果は略したが酸の生成量は変らず流速に影響されないことが分った。以下の実験では流速を 11.4~12.3 cc O₂/min. にした。

2. 触媒の濃度の影響

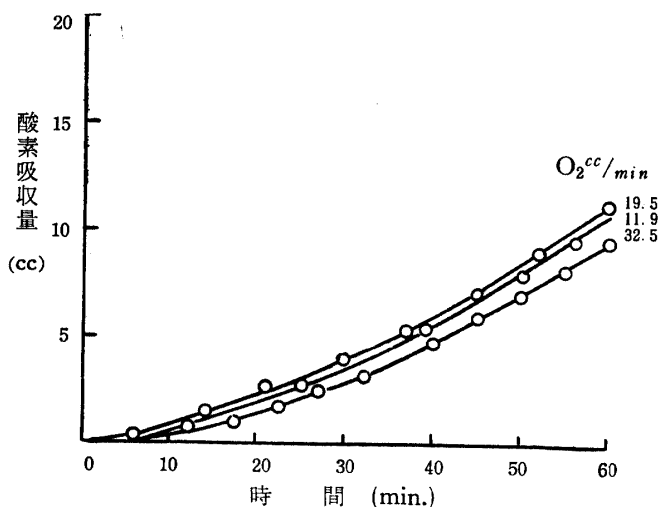


Fig. 1

m-キシレン 2 cc (3.26 mol/l) にステアリン酸 Cr 0~21.3 mg (0~4.72×10⁻³ mol/l) を溶かしたクロルベンゼン溶液 3 cc を加えた反応温度 120°C の場合の結果を Fig. 2 Table 1 に示す。酸素吸収量については図には実験のままを記入したのであるが表には温度、圧力を補正した値を示してある。この結果より触媒の濃度が 9.2 mg/5 cc (2.04×10⁻³ mol/l) の時が最も酸化速度が大きく酸素吸収量、酸の生成量も最大である。これより触媒量が増加しても減少しても酸素吸収量、酸の生成量は夫々

Table 1
m-キシレン 2 cc 反応時間 60 min.
クロルベンゼン 3 cc 反応温度 120°C

実験番号	ステアリン酸 Cr		総括酸化初速度 $\frac{d(O_2)}{dt}$ (mol/l·sec) 10 ⁵	酸素吸収量 mol/l	酸生成量 (mol/l) 10 ²	HPO Δ量 (mol/l) 10 ³
	mg	(mol/l) *10 ³				
4	0	0	0.18	0.015	0.82	0
5	2.3	0.51	1.04	0.058	1.69	0.86
1	4.6	1.02	1.84	0.086	2.90	1.55
2	9.2	2.04	2.82	0.141	4.86	1.29
6	11.5	2.55	2.67	0.129	3.48	—
3	13.8	3.06	2.79	0.129	4.49	2.66
7	21.3	4.72	2.22	0.116	3.98	—

* Cr 3 価として計算 Δ ハイドロパーオキシド

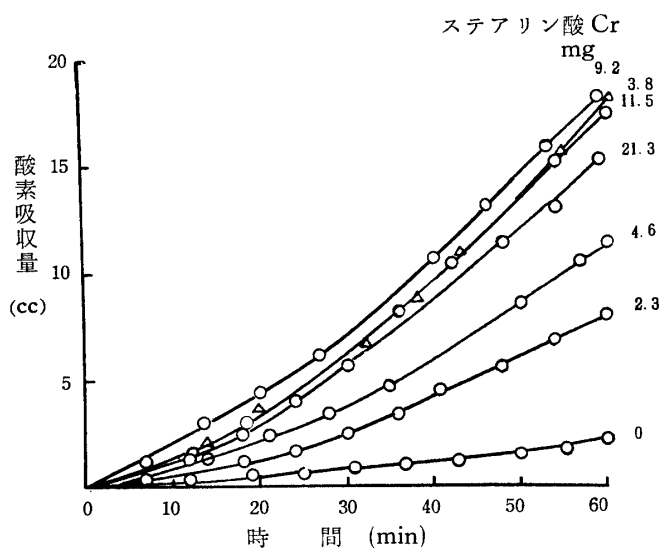


Fig. 2

減少する。前報の Co 塩を触媒とした混合キシレンの場合におけると同様に Cr 塩についても凡そ 2×10^{-3} mol/l 附近の場合において最も良好な結果が得られた。

3. m-キシレンの濃度の影響

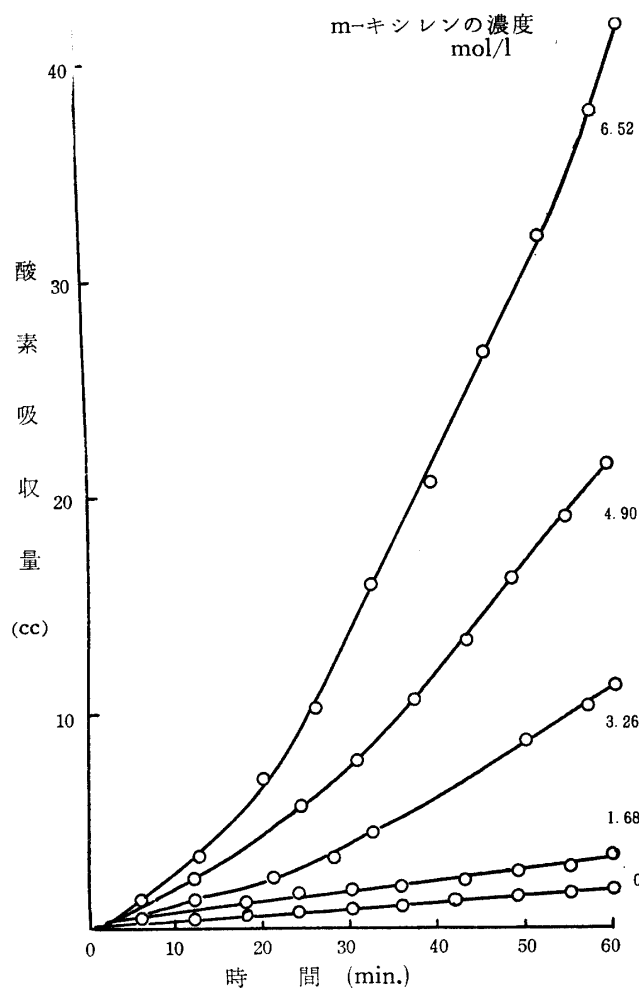


Fig. 3

クロルベンゼン溶媒中にてステアリン酸 Cr の濃度を $4.6 \text{ mg}/5\text{cc}$ ($1.02 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$) に一定して m-キシレンの濃度を $0 \sim 6.52 \text{ mol/l}$ に変化したときの結果を Fig. 3, Table 2 に示す。m-キシレンの濃度の増加と共に酸素吸収量, 酸の生成量, ハイドロパーオキサイド (HPO) の量は増加している。総括酸化初速度の対数と m-キシレンの濃度の対数との間には直線関係が得られ (Fig. 4), その傾斜よりキシレンの濃度に対して約 2 次であることが分る。これは前報の混合キシレンの場合とことなっているが, テトラリンの自動酸化等において炭化水素に関

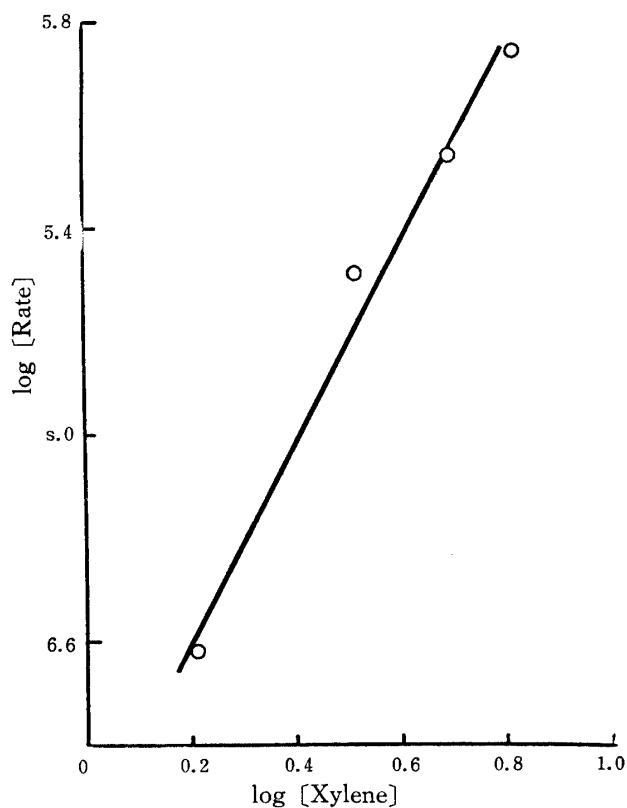


Fig. 4

して 2 次である場合が多いことが知られている。³⁾⁴⁾

IV 総 括

m-キシレンのステアリン酸 Cr を触媒とした酸素酸化反応ではその触媒の濃度が $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 附近の場合に最も良好な結果が得られた。又 m-キシレンの濃度について 2 次であることが認められた。

文 献

- 1) 久保田, 石渡, 西京大学学術報告 第 2 巻, 第 4 号, 71 (1957)
- 2) E. K. Varfolomeeva, Chem. Abst., **49** 1412 (1955)

Table 2
 m キシレン クロルベンゼン合計 5 cc 反応時間 60 min.
 ステアリン酸 Cr 4.6 mg 反応温度 120°C

実験番号	m キ シ レ ン		総括酸化初速度 $-\frac{d(O_2)}{dt}$ (mol/l.sec) 10 ⁵	酸素吸収量 (mol/l)	酸生成量 (mol/l) 10 ²	HPO 量 (mol/l) 10 ³
	cc	mol/l				
9	0	0	0.30	0.015	0.82	0
8	1	1.63	0.39	0.027	1.08	0
1	2	3.26	1.84	0.086	2.90	1.55
10	3	4.90	3.50	0.167	5.02	4.80
11	4	6.52	5.50	0.309	9.88	6.85

3) A. E. Woodward, R. B. Mesrobian, J. Amer. Chem. Soc., **75** 6189 (1953)

(1958年6月30日 受理)

4) C. E. H Bawn, A. A. Penning, C. F. H. Tipper, Dis. Faraday Soc., No **10** 282 (1951)